

12 EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 82102556.6

51 Int. Cl.³: C 08 L 27/06
C 08 K 5/00

22 Anmeldetag: 26.03.82

30 Priorität: 03.04.81 DE 3113442

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.10.82 Patentblatt 82/42

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

71 Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

72 Erfinder: Erwied, Werner, Dr.
Senliser Strasse 22
D-4018 Langenfeld(DE)

72 Erfinder: Wegemund, Bernd, Dr.
Händelweg 3
D-5657 Haan(DE)

72 Erfinder: Wedl, Peter
Brookstrasse 10
D-2854 Loxstedt-Bexhövede(DE)

72 Erfinder: Worschech, Kurt, Dr.
Alte Strasse 4
D-2854 Loxstedt(DE)

54 Stabilisiertes Polyvinylchlorid-Formmassen.

57 Zur Stabilisierung von Polyvinylchlorid-Formmassen wird in die Formmassen eine Stabilisatorkombination eingearbeitet, die Alkali-, Erdalkali- und/oder Zinkseifen, Co-Stabilisatoren, feinteiliges, kristallines, wasserhaltiges Alumosilikat, Gleitmittel sowie gewünschtenfalls weitere übliche Zusatzstoffe enthält. Kennzeichnend für diese Stabilisatorkombination ist, daß sie - bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyvinylchlorid - zusammen mit

a) 0,2 - 5 Gewichtsteilen eines synthetischen, kristallinen, 13 - 25 Gewichtsprozent gebundenes Wasser enthaltenden feinteiligen Alkalialumosilikats der - bestimmt als wasserfreie Form - Zusammensetzung $0,7 - 1,1 \text{ Me}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3 \text{ bis } 2,4 \text{ SiO}_2$ (worin Me Alkalimetall bedeutet),

zusätzlich

b) 0,1 - 5 Gewichtsteile wenigstens eines an sich bekannten Co-Stabilisators aus der Klasse β -Diketone, α -Keto-ester, α -Acyl-lactone, substituierte 1,4-Dihydropyridincarbonsäuren-(3,5) und in 1-, 2- und/oder 3-Stellung ggfs substituiertes Pyrrol enthalten Die bevorzugte Komponente b sind β -Diketone und hier insbesondere Diacyl-methan-verbindungen von der Art des Stearoyl-benzoyl methans beziehungsweise des Benzoyl-isooctanoyl-methans.

0062813

Henkelstr. 67
4000 Düsseldorf, den 1.4.1981

HENKEL KGaA
ZR-FE/Patente
HF/KK/Su

Patentanmeldung D 6281 EP

"Stabilisierte Polyvinylchlorid-Formmassen"

Die Erfindung betrifft die Stabilisierung von Polyvinylchlorid-Formmassen, wobei dieser Begriff gebräuchliche Homopolymerisate oder Copolymerisate von Vinylchlorid sowie Abmischungen solcher Polyvinylchloridverbindungen mit anderen Polymermassen erfaßt.

In der Praxis werden als Stabilisatoren für PVC-Massen überwiegend Blei-, Zinn- oder Barium-/Cadmium-Verbindungen als Primärstabilisatoren, üblicherweise in Abmischung mit Costabilisatoren (Sekundärstabilisatoren), Gleitmitteln und weiteren üblichen Zusätzen, eingesetzt. Seit längerem wird versucht, die Schwermetall-Primärstabilisatoren durch toxikologisch weniger bedenkliche Komponenten zu ersetzen. Es ist bekannt, an ihrer Stelle Seifen von Alkali- und/oder Erdalkalimetallen beziehungsweise Zink zu verwenden. Dabei werden vorzugsweise Systeme auf Basis von Calciumseifen eingesetzt, die durch verschiedenartigste Costabilisatoren ergänzt werden.

Der stabilisierende Effekt solcher Leichtmetallseifensysteme ist gegenüber dem der Schwermetallverbindungen vergleichsweise gering. Formgegenstände, die unter Verwendung eines solchen Stabilisatorsystems hergestellt worden sind, zeigen häufig dunkle Verfärbungen und besitzen eine geringe Reststabilität.

...

In der DE-OS 26 42 509 wird eine Stabilisatorkombination beschrieben, die neben Calcium- und/oder Zinkseifen (insbesondere die Stearate) einen Partialester des Pentaerythrits mit einer C_{12} bis C_{22} -Fettsäure, einen wachsartigen Kohlenwasserstoff und/oder eine freie C_{12} bis C_{22} -Fettsäure sowie ein Antioxidationsmittel enthält. Die erwünschte Gleichwirkung mit Stabilisatorsystemen auf Basis von Schwermetallverbindungen wird noch nicht erreicht.

Die US-PS 4 000 100 beschreibt die Verwendung von sogenanntem nichtaktiviertem Zeolith A in Stabilisatorsystemen für Harzmassen auf PVC-Basis. Der Lehre dieser Druckschrift liegt die Erkenntnis zugrunde, daß durch die Einarbeitung bestimmter wasserhaltiger Zeolith-Typen in Stabilisatorsysteme synergistische Wirkungssteigerungen bezüglich Wärme- und Lichtschutz erzielt werden können. Die hierfür vorgeschlagenen Zeolithe umfassen die Typen 3A, 4A und 5A. Sie sollen in Verbindung mit beliebigen anorganischen, organometallischen oder organischen Stabilisatoren beziehungsweise Stabilisatorkomponenten zum Einsatz kommen.

Gegenstand der älteren europäischen Patentanmeldung 80 106 035 ist die Stabilisierung von PVC-Formmassen mittels eines komplexen Systems von Primär- und Sekundär-Stabilisatoren für PVC zusammen mit einem feinteiligen kristallinen synthetischen wasserhaltigen Natriumalumosilikat. Im einzelnen wird vorgeschlagen, den PVC-Formmassen - jeweils auf 100 Teile Polyvinylchlorid - die folgenden Komponenten zuzusetzen:

- a. 0,2 bis 5 Gewichtsteile eines synthetischen, kristallinen, 13 bis 25 Gewichtsprozent gebundenes Wasser enthaltenden, feinteiligen Natriumalumosilikats, das - bezogen auf die wasserfreie Form -

...

die Zusammensetzung $0,7 \text{ bis } 1,1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3 \text{ bis } 2,4 \text{ SiO}_2$ hat,

- b. 0,05 bis 1,5 Gewichtsteile Calciumsalz von Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen,
- c. 0,05 bis 0,5 Gewichtsteile Zinksalz von Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen,
- d. 0,2 bis 2,0 Gewichtsteile Partialester aus Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und Polyolen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, die pro Molekül im Durchschnitt mindestens eine freie Polyol-Hydroxylgruppe enthalten, sowie
- e. 0,1 bis 10 Gewichtsteile Thioglykolsäureester von Polyolen mit 2 bis 6 Hydroxylgruppen und/oder Thioglykolsäureester monofunktioneller Alkohole mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen.

Die Verarbeitungseigenschaften derart stabilisierter PVC-Formmassen sind mit den Eigenschaften der Schwermetall-stabilisierten PVC-Formmassen durchaus vergleichbar. Dies gilt insbesondere für die Anfangsfarbe, die Anfangsstabilität und die Reststabilität der Formmassen.

Für gewisse Anwendungszwecke - beispielsweise für Verpackungsmaterialien auf dem Nahrungsmittelsektor - kann allerdings die schwefelhaltige Mischungskomponente e - der Thioglykolsäureester - Schwierigkeiten mit sich bringen. Da er in dem Stabilisatorsystem der genannten älteren europäischen Patentanmeldung eine wesentliche funktionelle Rolle spielt, kann für solche Anwendungsgebiete nicht einfach unter Aus-

...

lassung der schwefelhaltigen Komponente gearbeitet werden.

Aufgabe der Erfindung war, ein Stabilisatorsystem zu finden, das in seiner Wirkung dem System der genannten älteren europäischen Patentanmeldung vergleichbar ist, dabei jedoch frei von den Thioglykolsäureestern monofunktioneller oder polyfunktioneller Alkohole aufgebaut sein kann. Die erfindungsgemäße technische Lösung dieser Aufgabe geht von der überraschenden Feststellung aus, daß bei gemeinsamer Anwendung eines feinteiligen, kristallinen, gebundenes Wasser enthaltenden Alumosilikats und bestimmt ausgewählten, an sich bekannten schwefelfreien Costabilisatoren im System der nicht-toxischen Alkali-, Erdalkali- und/oder Zinkseifen mindestens gleich gute Stabilisierungsergebnisse erzielt werden können, wie sie die Lehre der genannten älteren europäischen Patentanmeldung ermöglicht.

Gegenstand der Erfindung sind dementsprechend in einer ersten Ausführungsform stabilisierte PVC-Formmassen, die eine Stabilisatorkombination auf Basis Alkali-, Erdalkali- und/oder Zinkseifen als Primärstabilisatoren, daneben übliche Costabilisatoren (Sekundärstabilisatoren), feinteiliges kristallines wasserhaltiges Alumosilikat, Gleitmittel und gewünschtenfalls weitere übliche Zusatzstoffe enthalten. Das erfindungsgemäße Kennzeichen dieser PVC-Formmassen liegt darin, daß sie - bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyvinylchlorid -

- a. 0,2 bis 5 Gewichtsteile eines synthetischen, kristallinen, 13 bis 25 Gewichtsprozent gebundenes Wasser enthaltenden, feinteiligen Alkalialumosilikat enthalten, das - bezogen auf die wasserfreie Form - die Zusammensetzung $0,7 \text{ bis } 1,1 \text{ Me}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3 \text{ bis } 2,4 \text{ SiO}_2$ hat, worin Me Alkalimetall, insbesondere

...

Natrium bedeutet,

und wobei weiterhin zusammen mit diesem Alumosilikat
zusätzlich

b. 0,1 bis 5 Gewichtsteile wenigstens eines an sich be-
kannten Costabilisators aus der Klasse β -Diketone,
 α -Keto-enolester, α -Acyllactone, substituierte
1,4-Dihydro- pyridindicarbonsäuren-(3,5) und in 1-, 2-
und/oder 3-Stellung gegebenenfalls substituiertes
Pyrrol
vorliegen.

Eine besonders wichtige Unterklasse der Costabilisatoren
zu b sind die β -Diketone, wobei hier wiederum einer be-
stimmten Verbindungsklasse, nämlich den Diacylmethanver-
bindungen besondere Bedeutung zukommen kann.

Die genannte ältere europäische Patentanmeldung
80 106 035 beschreibt in ihrem Anspruch 9 Formmassen,
die für die Herstellung von Folien im Kalandervalzver-
fahren bestimmt sind. Die Materialien enthalten zusätz-
lich zu den eingangs genannten Komponenten a bis e auf
100 Gewichtsteile Polyvinylchlorid 0,5 bis 5 Gewichts-
teile epoxidiertes Sojaöl, 0,1 bis 1 Gewichtsteile hoch-
molekulares Esterwachs und 0,2 bis 0,5 Gewichtsteile
 α -Phenylindol oder Benzoylstearoylmethan. Auch hier
wird also schon eine β -Diketonverbindung mit verwendet,
allerdings stets in Gegenwart des Thioglykolsäureesters
gemäß e und noch dazu in einer bestimmten Abmischung
mit epoxidiertem Sojaöl und einem höhermolekularem Ester-
wachs. Von diesem Vorschlag weicht die erfindungsgemäße
Lehre insbesondere durch Auslassung der bisher als
essentiell angesehenen Komponente e ab. In der bevor-
zugten Ausführungsform der Erfindung werden dabei
keinerlei Costabilisatoren eingesetzt, die organische
Thioverbindungen enthalten. Bekannt ist ja beispiels-

...

weise, daß auch andere Thioverbindungen costabilisierende Wirkung aufweisen können, siehe hierzu beispielsweise die β -Thioketoester der europäischen Patentanmeldung O 004 826.

In der folgenden Erfindungsbeschreibung sind die Einzelheiten zu den Komponenten der erfindungsgemäßen PVC-Formmassen beziehungsweise der in PVC-Formmassen einzusetzenden Stabilisatorsysteme gemäß der Erfindung geschildert.

PVC-Massen

Die Erfindung ist zur Stabilisierung von Homopolymerisaten oder Mischpolymerisaten des Vinylchlorids geeignet. Die Mischpolymerisate enthalten vorzugsweise wenigstens 50 Molprozent, insbesondere wenigstens 80 Molprozent, an Vinylchlorid. Die Polymerisate können auf beliebigem Wege, also beispielsweise durch Suspensions-, Emulsions- oder Blockpolymerisation hergestellt worden sein. Ihr K-Wert kann beispielsweise zwischen etwa 35 und 80 liegen. In den Rahmen der Erfindung fällt die Stabilisierung von Harzgemischen, die überwiegend solche Polymerisate beziehungsweise Copolymerisate auf Vinylchloridbasis enthalten. Übliche Formmassen auf PVC-Basis, vor allem zur Herstellung von Rohren und Profilen im Extrusionsverfahren, zur Herstellung von Verpackungshohlkörpern und zur Herstellung von gewalzten Folien sind für die Zwecke der Erfindung geeignet. Der Begriff Polyvinylchlorid-Formmassen erfaßt erfindungsgemäß sowohl die zur Verformung einzusetzenden Halbfertigprodukte als auch beliebig geformte Artikel aus diesen Massen.

Die Metallseifen als Primärstabilisatoren

In Betracht kommen sowohl Alkalimetallverbindungen als auch Erdalkalimetallverbindungen und/oder entsprechende

...

Zinkverbindungen. Aus dem Gebiet der Alkalimetallverbindungen kann Kaliumseifen eine besondere Bedeutung zukommen. Die wichtigsten Metallseifen sind die entsprechenden Erdalkalimetallverbindungen und/oder Zinkverbindungen. Besondere Bedeutung kann Primärstabilisatoren auf der Basis von Calcium, Zink und/oder Barium zukommen. Bevorzugt werden Kombinationen von wenigstens zwei Salzen beziehungsweise Seifen eingesetzt. Besonders bedeutungsvoll ist die Kombination von Calcium-/Zink-Seifen. Aber auch der Kombination von Barium-/Zink-Verbindungen kommt größere Bedeutung zu.

Bedeutungsvoll sind insbesondere Salze der entsprechenden Metalle mit gesättigten oder ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren mit bis 22 C-Atomen insbesondere Salze von Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen. Für die Herstellung von Lebensmittelverpackungen oder Flaschen eignen sich besonders gut die entsprechenden Salze von langkettigen Säuren, die ungiftig sind und als Schmiermittel wirken. Beispiele für bevorzugte fettsaure Calcium- und Zinksalze leiten sich von Fettsäuren wie Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristin-, Palmitin- und Stearinsäure ab. Zum Einsatz kommen sowohl Salze einzelner Fettsäuren als auch Salze von Fettsäuregemischen, wie sie besonders aus natürlichen Fetten und Ölen gewonnen werden können. Bevorzugt eingesetzt werden die Calcium- und Zinksalze der Palmitin- und der Stearinsäure.

Die üblichen Zusatzmengen für diese Stabilisatoren betragen 0,1 bis 5 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Polymermasse. Werden Mischungen von Calcium- und Zinksalzen eingesetzt, so können in einer zweckmäßigen Ausführungsform - wieder bezogen auf 100 Gewichtsteile des Polyvinylchlorids - 1 bis 30 Gewichtsteile Calciumsalz auf 1 bis 10 Gewichtsteile Zinksalz vorgesehen sein. Gegebenenfalls vorliegende Bariumverbindungen können insbesondere auch als Alkylphenolate zum Einsatz kommen.

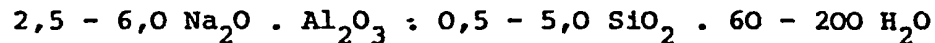
Feinteiliges, kristallines, wasserhaltiges Alumosilikat

Die bevorzugten synthetischen kristallinen Alumosilikate der eingangs genannten allgemeinen Formel sind die entsprechenden kristallinen Natriumalumosilikate. Hierbei handelt es sich um an sich bekannte Zeolithe vom Typ NaA, die einen durchschnittlichen wirksamen Porendurchmesser von 4 Å besitzen, weshalb sie auch als Zeolithe 4A bezeichnet werden. Derartige Natriumalumosilikate können nach bekannten Methoden hergestellt werden.

Geeignete Syntheseverfahren sind u.a. in der DE-OS 24 12 837 beschrieben. Weitere Einzelheiten zur Beschaffenheit und Herstellung dieser Natrium-Alumosilikate sind beispielsweise den folgenden Literaturstellen zu entnehmen: DE-OS 26 51 485, DE-OS 26 51 445, DE-OS 26 51 436, DE-OS 26 51 419, DE-OS 26 51 420, DE-OS 26 51 437, US-PS 3 112 176.

Bei der Herstellung können durch Ausfällung entstandene amorphe, feinverteilte Natriumalumosilikate durch Erhitzen auf 50 bis 200 °C in den kristallinen Zustand überführt werden. Danach wird das kristalline Natriumalumosilikat durch Filtration von der verbleibenden wässrigen Lösung abgetrennt und in der Regel bei 50 bis 200 °C getrocknet, bis es einen Wassergehalt von 13 bis 25 Gewichtsprozent aufweist. Die zum Beispiel in der DE-OS 24 12 837 beschriebenen und erfindungsgemäß eingesetzten kristallinen Produkte weisen insbesondere eine Teilchengröße im Bereich von 0,1 bis 50 µ auf. Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden bevorzugt Natriumalumosilikate mit einer Teilchengröße von 0,1 bis 20 µ eingesetzt. Das bei 22 °C bestimmte Calciumbindevermögen der Natriumalumosilikate beträgt wenigstens 50 mg CaO/g wasserfreier Aktivsubstanz und kann Werte von etwa 200 mg CaO/g Aktivsubstanz erreichen. Bevorzugt liegt dieses Calciumbindevermögen im Bereich von 100 - 200 mg CaO/g Aktivsubstanz und dabei üblicherweise im Bereich oberhalb 150 mg CaO/g. Einzelheiten zur Bestimmung des Calciumbindevermögens sind der zitierten DE-OS 24 12 837 sowie den nachfolgenden Angaben zur Herstellung geeigneter Natriumalumosilikate zu entnehmen. Besonders bevorzugt sind Kristalline Natriumalumosilikate, deren Teilchengröße wenigstens weitaus überwiegend im Bereich von 1 - 10 µ liegt.

In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung können auch Natriumalumosilikate mit abgerundeten Ecken und Kanten verwendet werden. Zur Herstellung solcher Zeolithe geht man mit Vorteil von einem Ansatz aus, dessen molare Zusammensetzung im Bereich



liegt. Dieser Ansatz wird in üblicher Weise zur Kristallisation gebracht. Dies geschieht vorteilhafterweise dadurch, daß man den Ansatz wenigstens 1/2 Stunde lang auf 70 - 120 °C, vorzugsweise auf 80 - 95 °C unter Rühren erwärmt. Das kristalline Produkt wird auf einfache Weise durch Abtrennen der flüssigen Phase isoliert, gegebenenfalls mit Wasser nachgewaschen und dann getrocknet.

Im Rahmen der Erfindung lassen sich auch solche feinteiligen wasserunlöslichen Natriumalumosilikate verwenden, die in Gegenwart von wasserlöslichen anorganischen oder organischen Dispergiermitteln gefällt und kristallisiert wurden. Als wasserlösliche organische Dispergiermittel eignen sich Tenside, nichttensidartige aromatische Sulfonsäuren und Verbindungen mit Komplexbildungsvermögen gegenüber Calcium. Die genannten Dispergiermittel können in beliebiger Weise vor oder während der Fällung in das Reaktionsgemisch eingebracht werden; sie können zum Beispiel als Lösung vorgelegt oder in der Aluminat- und/oder Silikatlösung aufgelöst werden. Die Menge des Dispergiermittels sollte wenigstens 0,05 Gewichtsprozent, vorzugsweise 0,1 - 5 Gewichtsprozent, bezogen auf den gesamten Fällungsansatz, betragen. Zum Kristallisieren wird das Fällungsprodukt 1/2 bis 24 Stunden auf 50 bis 200 °C erhitzt. Aus der Vielzahl brauchbarer Dispergiermittel sind als Beispiele Natriumlaurylethersulfat, Natrium-

...

polyacrylat und die Natriumsalze der 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure zu nennen.

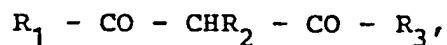
Die erfindungsgemäß geeigneten Natriumalumosilikate des Typs NaA enthalten 13 bis 25 Gewichtsprozent gebundenes Wasser; bevorzugt werden solche Produkte eingesetzt, deren Wassergehalt im Bereich von 18 bis 25 Gewichtsprozent liegt.

Bestimmte Co-Stabilisatoren im Sinne der Erfindung

Bei den erfindungsgemäß als Komponente b) zusammen mit den Alumosilikaten gemäß a) eingesetzten bestimmten Co-Stabilisatoren handelt es sich um an sich bekannte Verbindungsklassen. Ihre Verwendung bei der Stabilisierung von PVC-Formmassen ist Gegenstand mehrerer Vorveröffentlichungen.

β -Diketone:

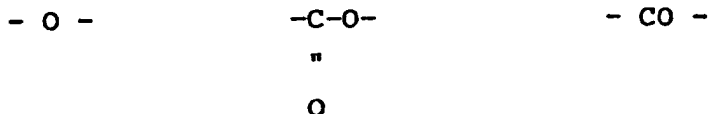
Zur Beschreibung dieser Stoffklasse wird verwiesen auf DE-AS 26 00 516, DE-AS 27 28 862 und DE-AS 27 28 865. Die β -Diketone sind organische Verbindungen der allgemeinen Formel



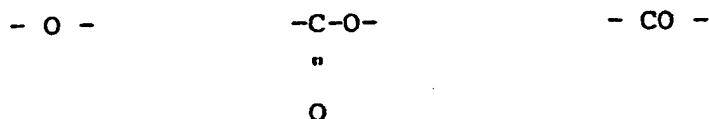
in der R_1 und R_3 gleich oder verschieden sein können und jeweils für eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit bis zu 36 Kohlenstoffatomen, eine Aralkylgruppe mit 7 bis 36 Kohlenstoffatomen, eine Arylgruppe oder cycloaliphatische Gruppe mit weniger als 14 Kohlenstoffatomen stehen, wobei die cycloaliphatischen Gruppen gegebenenfalls Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen enthalten. Gegebenenfalls sind diese Gruppen

...

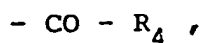
substituiert mit Halogenatomen oder im Falle der Aryl- oder cycloaliphatischen Gruppen mit Methyl- oder Ethylgruppen. Sie können weiterhin modifiziert sein durch die Anwesenheit von einer oder mehrerer Gruppierungen



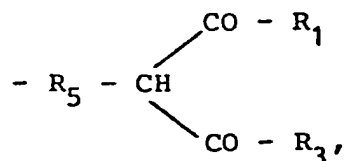
in der aliphatischen Kette. Außerdem können die Reste zusammen eine zweiwertige Alkylengruppe mit zwei bis fünf Kohlenstoffatomen bilden, die gegebenenfalls ein Sauerstoff- oder Stickstoffatom aufweist. R_2 bedeutet Wasserstoff oder eine Alkyl- oder Alkenylgruppe mit bis zu 36 Kohlenstoffatomen, die Gruppierungen



enthalten kann, oder auch eine Gruppe der Formel



wobei R_4 eine Alkylgruppe mit 1 bis 36 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe ist, oder eine Gruppe der allgemeinen Formel



...

in der R_5 für eine Alkylengruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht. Einer der Substituenten R_1 oder R_3 kann auch für Wasserstoff stehen. R_1 und R_2 können zusammen eine zweiwertige Gruppe der folgenden Art bedeuten: Aralkylengruppe mit 7 bis 36 Kohlenstoffatomen, Arylen- oder Cyclalkylengruppe mit weniger als 14 Kohlenstoffatomen, wobei die cycloaliphatischen Gruppen gegebenenfalls Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen enthalten. Diese Gruppen können gegebenenfalls substituiert sein. Beispiele für geeignete Substituenten sind Halogen oder im Falle von Arylgruppen oder cycloaliphatischen Gruppen Methyl- oder Ethylreste. Die Gruppen können auch dadurch modifiziert sein, daß in der aliphatischen Kette eine oder mehrere Gruppierungen



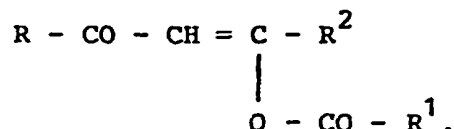
vorliegen.

β -Diketoverbindungen der genannten Art können als bestimmte einzelne Verbindungen oder im Gemisch mehrerer Verbindungen eingesetzt werden. Besondere Bedeutung kommt solchen β -Diketonen zu, die als mit zwei Säureresten substituierte Methanderivate ($R_2=H$) gedeutet werden können. Eine im Rahmen der Erfindung besonders wichtige β -Diketonverbindung ist das Stearoyl-Benzoyl-Methan, es können aber auch vergleichbare Methanderivate mit den verschiedenartigsten Säureresten vorliegen. Weitere geeignete substituierende Säurereste leiten sich beispielsweise von der Laurinsäure, der Myristinsäure, der Palmitinsäure oder der Behensäure ab. Dabei können gleiche oder verschiedene der hier genannten Säurereste als Methan-Substituenten die β -Diketon-Verbindung bilden.

...

α -Ketoenolester:

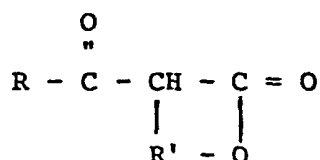
Verwiesen wird auf die FR-PS 2 383 987. Beschrieben ist hier die Verwendung von Enolestern der allgemeinen Formel



In dieser Formel bedeuten R und R² einen Alkyl- oder Alkenylrest mit 1 bis 36 C-Atomen, einen Aralkyl- oder Arylrest mit 7 bis 36 C-Atomen, einen Cycloalkylrest mit nicht mehr als 14 C-Atomen, wobei weiterhin R und R² miteinander Glieder eines ethylenisch ungesättigten Ringes bilden können. R¹ ist ein Alkylrest mit 1 bis 32 C-Atomen oder ein gegebenenfalls substituierter Arylrest.

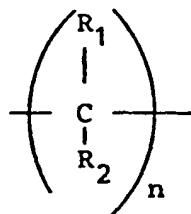
 α -Acyllactone:

Zur Literatur wird verwiesen auf DE-AS 26 45 870. Beschrieben ist hier die Verwendung von organischen Verbindungen als Co-Stabilisatoren, die zumindest eine α -Lactongruppierung der Formel



enthalten, in der R einen aliphatischen Rest mit 2 bis 30 C-Atomen oder einen aromatischen Rest bedeutet und R' für einen zweiwertigen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 30 C-Atomen oder für einen zweiwertigen cyclischen Rest steht. Insbesondere kann der Substituent R' für eine Gruppierung der Formel

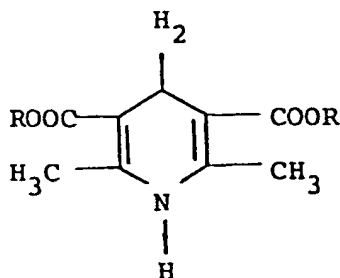
...



stehen, in der n eine ganze Zahl von 2 bis 6 ist, R_1 und R_2 gleich oder verschieden sein können und jeweils für ein Wasserstoffatom, einen Alkylrest, Arylrest oder für eine Kohlenwasserstoffkette, die Heteroatome und/oder funktionelle Gruppen enthält, stehen, wobei zwei Reste R_1 und/oder R_2 an benachbarten Kohlenstoffatomen zusammen einen zweiwertigen gesättigten oder ungesättigten Rest bilden können, der zusammen mit den beiden vicinalen Kohlenstoffatomen einen mit dem Lacton-Ring verbundenen Ring bildet. Bevorzugt enthalten die α -Acyllacton-Verbindungen ein oder zwei Acryllacton-Gruppierungen und dabei insbesondere ein oder zwei α -Acylbutyrolacton-Gruppen.

Substituierte 1,4-Dihydro-pyridindicarbonsäuren-(3,5):

Zur Literatur wird verwiesen auf DE-AS 24 36 007.
Gemäß dieser Veröffentlichung werden als Stabilisatoren bzw. Co-Stabilisatoren für Polyvinylchlorid Ester der 1,4-Dihydro-2,6-dimethylpyridindicarbonsäure-(3,5) eingesetzt. Diese Stabilisatoren besitzen die Formel



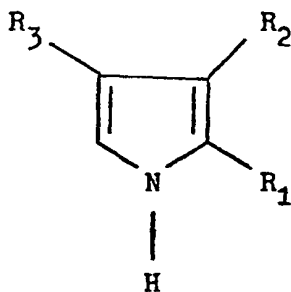
wobei R einen Kohlenwasserstoffrest, beispielsweise

...

einen Alkyl-, Cycloalkyl- oder Arylrest bedeutet.

In 1-, 2- und/oder 3-Stellung gegebenenfalls substituierte Pyrrolverbindungen:

Zur Literatur wird verwiesen auf die europäische Patentanmeldung 0022087. Beschrieben ist hier die Verwendung von in 1-, 2- und/oder 3-Stellung gegebenenfalls substituierten Pyrrolverbindungen der allgemeinen Formel



als Stabilisatoren für chlorhaltige Thermoplaste, insbesondere Polyvinylchlorid. In dieser Formel sind die Bedeutungen für R_1 , R_2 und R_3 wie folgt: R_1 ist Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, Alkoxy-carbonylmethyl, gegebenenfalls verestertes α -Hydroxyalkyl, gegebenenfalls verestertes α -Hydroxycycloalkylmethyl, gegebenenfalls verestertes α -Hydroxyaralkyl, Alkoxy-methyl, Alkylthiomethyl, Aryloxy-methyl, Arylthiomethyl, Cycloalkoxy-methyl, Cycloalkylthiomethyl, Aralkoxy-methyl, Aralkylthiomethyl, alkoxy, Alkylthio, Cycloalkoxy, Cycloalkylthio, Aralkoxy, Arylalkylthio, Aryloxy, Arylthio, Halogen, Mercaptomethyl, oder Hydroxy, R_2 ist Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aryl, gegebenenfalls verestertes α -Hydroxyalkyl, wobei dessen Alkylteil zusammen mit R_1 Alkylen sein kann, gegebenenfalls verestertes α -Hydroxycycloalkylmethyl, gegebenenfalls verestertes α -Hydroxyaralkyl, Alkoxy, Cycloalkyloxy, Aralkoxy, Aryloxy, Alkylthio, Cycloalkylthio, Aralkylthio, Arylthio, Alkoxy-methyl, Alkylthiomethyl, Aryloxy-methyl, Arylthiomethyl, Cycloalkoxy-methyl, Cycloal-

...

kylthiomethyl, Aralkoxymethyl, Arylalkylthiomethyl, Hydroxy, Cyano, gegebenenfalls versalztes Carboxyl oder Acyl, wobei Acyl zusammen mit R_1 -CO-Alkylen sein kann, worin -CO- in 3-Stellung gebunden ist, oder Halogen oder Mercaptomethyl, R_3 ist Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl, gegebenenfalls verestertes Hydroxymethyl, Alkoxymethyl, Alkylthiomethyl, Cycloalkoxymethyl, Cycloalkylthiomethyl, Aralkoxymethyl, Arylalkylthiomethyl, Aryloxymethyl oder Arylthiomethyl, Alkoxy, Alkylthio, Cycloalkoxy, Cycloalkylthio, Aralkoxy, Aralkylthio, Aryloxy, Arylthio, Halogen oder Mercaptomethyl, oder wenn R_2 versalztes Carboxyl ist, ist R_3 Wasserstoff und R_1 hat die angegebene Bedeutung oder R_3 ist Hydroxy und R_1 ist Wasserstoff, Alkyl oder Aryl und R_2 Wasserstoff, Alkyl, Aryl oder Acyl oder ein Salz davon. Zu bevorzugten Bedeutungen für die Reste R_1 , R_2 und R_3 wird auf die EP 0022087 insbesondere Ansprüche 2 bis 9 verwiesen.

Diese erfindungsgemäß zusammen mit den Natriumalumosilikaten gemäß a) eingesetzten Co-Stabilisatoren gemäß b), d. h. die β -Diketone, die Ketoenolester, die Acyl-lactone, die Dihydropyridindicarbonsäureester und/oder die Pyrrolverbindungen können nach den in der zitierten Literatur angegebenen Verfahren gewonnen werden. Sie können in Form einzelner bestimmter Verbindungen, als Mischungen mehrerer Verbindungen aus einer der genannten Stoffklassen oder auch als Mischungen mehrerer Verbindungen mehrerer der genannten Stoffklassen eingesetzt werden. Wie bereits angegeben, kommt eine besondere Bedeutung den β -Diketonverbindungen zu.

Gegebenenfalls mit zu verwendende weitere Co-Stabilisatoren

Zusammen mit den als Primärstabilisatoren wirkenden Metallsalzen, den Alumosilikaten gemäß a) und den erfindungsgemäß ausgewählten bestimmten Co-Stabilisatoren gemäß b) können gewünschtenfalls weitere übliche Co-Stabilisatoren für PVC-Systeme zum Einsatz kommen.

Zur Literatur wird verwiesen auf L.I. Nass "Encyclopedia of PVC", Marcel Dekker Inc., New York-Basel, 1976/1977.

Verwiesen sei insbesondere auf Band I, Seiten 308/ 309.

Zur Gruppe der Co-Stabilisatoren und sich mit der Funktion dieser Komponenten überschneidend werden auch häufig die im folgenden geschilderten Gleitmittel gerechnet.

...

Gleitmittel

Die genannte ältere europäische Patentanmeldung 80106035 beschreibt Polyolpartialester als Komponente d), die besonders geeignete co-stabilisierende Gleitmittel im Sinne der Erfindung sein können. Es handelt sich hierbei um Partialester aus Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und Polyolen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, die pro Molekül im Durchschnitt mindestens eine freie Polyol-hydroxylgruppe enthalten. Sie werden in an sich bekannter Weise durch Veresterung von Polyolen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen mit Fettsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 22 Kohlenstoffatomen hergestellt, wobei übliche Veresterungskatalysatoren mitverwendet werden können. Polyol und Fettsäure werden dabei im Molverhältnis 1 : 1 bis 1 : (n-1) miteinander umgesetzt, wobei n die Anzahl der Hydroxylgruppen des Polyols bedeutet. Vorzugsweise setzt man die Reaktionsteilnehmer in solchen Mengen ein, daß sich Partialester mit einer OH-Zahl zwischen 140 und 580, insbesondere zwischen 170 und 540 bilden. Das Reaktionsprodukt, das jeweils ein Gemisch verschiedener Ester darstellt, soll eine Säurezahl haben, die unter 15, insbesondere unter 8 liegt. Geeignete Polyolkomponenten sind Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2, Propylenglykol-1,3, Butylenglykol-1,2, Butylenglykol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, Glycerin, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Erythrit, Mannit und Sorbit. Besonders wichtige Polyolkomponenten besitzen 3 - 6 Hydroxylgruppen und vorzugsweise 3 oder 4 Hydroxylgruppen. Glycerin und Pentaerythrit können im hier erörterten Zusammenhang im Rahmen der Erfindung mit besonderem Vorteil Verwendung finden. Als geeignete Fettsäurekomponenten seien beispielsweise Capryl-, Caprin-, Laurin-,

...

Myristin-, Palmitin-, Stearin- und Behensäure genannt. Es können auch synthetische Fettsäuren der erwähnten Kettenlänge, wie Montansäuren, oder ungesättigte Säuren, wie Ölsäure und Linolensäure, oder auch substituierte Fettsäuren, insbesondere hydroxylierte Säuren wie 12-Hydroxystearinsäure eingesetzt werden. Aus praktischen Gründen werden zumeist Gemische von Fettsäuren verwendet, wie sie aus natürlichen Fetten und Ölen gewonnen werden. Diese Komponente kann auch aus einem Gemisch der vor- genannten Partialester bestehen. Partialester aus Polyolen mit 3 bis 6 Hydroxylgruppen, vorzugsweise 3 oder 4 Hydroxylgruppen und den genannten Fettsäuren, die im Schnitt 2 bis 3 freie Hydroxylgruppen enthalten, können besonders bevorzugte Gleitmittel im Sinne der Erfindung sein.

Weitere geeignete Gleitmittel sind die in der DE-AS 19 07 768 und den DE-OS 22 62 266 und 23 06 744 beschriebenen Komplexester bzw. Komplexestergemische.

Die DE-AS 19 07 768 schildert Mischester mit Hydroxyl- bzw. Säurezahlen von 0 bis 6 aus.

- a) aliphatischen, cycloaliphatischen und/oder aromatischen Dicarbonsäuren,
- b) aliphatischen Polyolen und
- c) aliphatischen Monocarbonsäuren mit 12 bis 30 Kohlenstoffatomen im Molekül.

Bevorzugt enthält der unter b) genannte Stoff 2 bis 6 Hydroxylgruppen im Molekül und der unter a) genannte Ausgangsstoff 2 bis 22 Kohlenstoffatome im Molekül.

...

Die bevorzugten Mischester enthalten die Komponenten a), b) und c) in einem Molverhältnis von etwa

$$(n - 1) : n : nm - 2(n-1),$$

wobei n eine ganze Zahl von 2 bis 11 und m die Funktionalität des Polyols darstellen. Geeignet sind insbesondere Mischester, die als Komponente a) Adipinsäure, als Komponente b) Pentaerythrit und als Komponente c) Stearinsäure oder Ölsäure enthalten.

Weitere Angaben zu geeigneten Gleitmitteln finden sich in den genannten DE-OSen 22 62 266 und 23 06 744.

Als Gleitmittel kommen weiterhin Wachsester in Betracht, d. h. Ester aus längerkettigen Monocarbonsäuren und Monoalkoholen. Bevorzugt liegt die Summe der Kohlenstoffatome dieser Ester im Bereich von 28 - 70, insbesondere im Bereich von 30 - 50. Besonders wichtige Komponenten sowohl auf der Alkohol- wie auf der Carbonsäure-Seite sind die entsprechenden Verbindungen mit 18 bis 22 C-Atomen.

Weitere geeignete bekannte Gleitmittel sind Carbonsäuren wie Stearinsäure, Montanwachse, primäre und sekundäre gesättigte und ungesättigte höhere Alkohole mit insbesondere 16 bis 44 C-Atomen im Molekül, oxidiertes Polyethylen und weiter Komponenten wie sie beispielsweise in L.I. Nass "Encyclopädia of PVC" a.a.O. Band II, Seiten 644 ff., insbesondere S. 651 aufgezählt sind.

...

Weitere übliche Bestandteile

Über die genannten Komponenten hinaus können je nach Anwendungszweck weitere übliche Zusätze vorliegen. In Hart-Polymerisaten können Zusatzstoffe zur Verbesserung der Schlagfestigkeit, Pigmente und/oder Füllstoffe vorgeesehen sein. Weich-Polymerisate können einen oder mehrere Weichmacher bzw. Plastifizierungsmittel, anorganische oder organische Pigmente und/oder Füllstoffe enthalten. Allgemein können Antioxidantien und UV-Stabilisatoren zuge-mischt sein.

Aus dem Gebiet der Antioxidantien können besondere Bedeutung haben sterisch gehinderte Phenole von der Art der 2,6-disubstituierten Phenolverbindungen. Die in 2- und 6-Stellung vorliegenden Substituenten können insbesondere raumerfüllende Gruppen wie tert.-Alkylgruppen, insbesondere die tert.-Butylgruppe sein. Die Phenolverbindungen weisen häufig zusätzlich in 4-Stellung einen Alkylsubstituenten, insbesondere den Methylsubstituenten auf. Ein besonders geeignetes substituiertes Phenol ist das 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol.

Die an sich bekannten Zusatzstoffe können in üblichen Mengen, z.B. in Mengen von 0,1 bis 20 Gewichtsteile/ 100 Gewichtsteile PVC-Harzmasse zum Einsatz kommen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden β -Diketone gemäß b) zusammen mit epoxidiertem Sojaöl eingesetzt. In diesem Fall kann es zweckmäßig sein, auf jeweils 100 Gewichtsteile des Polyvinylchlorids 0,2 bis 1 Gewichtsteil, vorzugsweise 0,2 bis 0,5 Gewichtsteile des β -Diketons und 0,5 bis 5 Gewichtsteile des epoxidierten Sojaöls zu verwenden. Bevorzugt wird in dieser Ausführungsform weiterhin ein hochmolekulares Esterwachs und/oder ein Partialester mitverwendet, so wie diese Komponenten zuvor bei den Gleitmitteln dargestellt sind. Die Menge dieser Komponente kann dabei bevorzugt 0,1 bis 2 Gewichtsteile, insbesondere 0,1 bis 1 Gewichtsteil je 100 Gewichtsteile PVC ausmachen.

Die einzelnen Komponenten der erfindungsgemäßen PVC-Formmassen können durch Vermischen der Bestandteile in konventionellen Mischern vereinigt werden. Es ist dabei möglich, zunächst die mehrfachen Komponenten des Stabilisatorgemisches zu vermischen und dieses Stabilisatorgemisch dann mit der PVC-Formmasse zu vereinigen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die Stabilisatorengemische als solche, die zur anschließenden Vereinigung mit den PVC-Massen geeignet sind. Hierzu gelten die folgenden Angaben:

Die Grundkomponenten Alumosilikat, erfindungsgemäß ausgewählter Co-Stabilisator und Leichtmetallseife liegen in den folgenden Mischungsverhältnissen vor:

...

- 4 - 100 Gewichtsteile synthetisches, kristallines,
13 - 25 Gewichtsprozent gebundenes Wasser ent-
haltendes, feinteiliges Alumosilikat der eingangs
angegebenen Zusammensetzung,
- 1 - 50 Gewichtsteile wenigstens eines der an sich be-
kannten Co-Stabilisatoren aus der Klasse β -Dike-
tone, α -Keto-enolester, α -Acyllactone, substi-
tutierte 1,4-Dihydro-pyridindicarbonsäuren-
(3,5) und in 1-, 2- und/oder 3-Stellung gegebenen-
falls substituiertes Pyrrol,
- 1 - 150 Gewichtsteile Calciumseifen,
- 1 - 100 Gewichtsteile Zinkseifen.

Die bevorzugten an sich bekannten Co-Stabilisatoren sind auch hier die β -Diketone, insbesondere Diacyl-methanver-
bindungen. Auch bezüglich der weiteren Komponenten gelten die zuvor gemachten näheren Definitionen.

Bevorzugt enthalten die Stabilisatoren Gemische der Er-
findung wenigstens ein Gleitmittel aus der Klasse der
Partialester aus Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen
und Polyolen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6
Hydroxylgruppen, die pro Molekül im Durchschnitt mindestens
eine freie Polyol-Hydroxylgruppe enthalten, können be-
sonders bevorzugt sein. Das Gleitmittel liegt im Stabi-
lisatorgemisch zweckmäßigerweise in Mengen von 4 - 100
Gewichtsteilen vor.

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform enthalten
die Stabilisatoren Gemische der Erfindung zusätzlich
epoxidiertes Sojaöl zweckmäßig in Mengen von 1 - 300
Gewichtsteilen. Schließlich kann die Mitverwendung von
sterisch gehinderten Phenolen in einer Menge von 1 - 20
Gewichtsteilen in den erfindungsgemäßen Stabilisatoren-
gemischen vorteilhaft sein.

...

Die erfindungsgemäßen Stabilisatormischungen können durch einfaches mechanisches Vermischen der Bestandteile in konventionellen Mischern erhalten werden. Bei der Herstellung fallen sie im allgemeinen als rieselfähige, nichtstaubende Produkte an.

B e i s p i e l eBeispiel 1

100 Gewichtsteile Suspensions-PVC (K-Wert 70) werden vermisch mit den folgenden Komponenten:

0,8	Gewichtsteile (GT)	Calciumstearat,
0,4	"	Zinkstearat,
0,1	"	Sorbit,
0,5	"	Stearoylbenzoylmethan,
3,0	"	epoxidiertes Sojaöl,
1,0	"	Fettalkohole,
0,7	"	Montanwachs und
0,5	"	Zeolith Na A.

Die Wirkung der Stabilisatorkombination wird in diesem Fall und in den folgenden Beispielen an Hand der "statischen Thermostabilität" von Walzfellen geprüft. Zu diesem Zweck werden Stabilisatorgemische enthaltende Polyvinylchloridformmassen auf einem Laborwalzwerk der Abmessung 450 x 220 mm (Fa. Berstorff) bei einer Walzentemperatur von 170 °C und einer Walzendrehzahl von 12,5 Upm im Gleichlauf im Verlauf von 5 Minuten zu Prüffellen verarbeitet. Die circa 0,5 mm dicken Felle werden zu quadratischen Probestücken mit 10 mm Kantenlänge zerschnitten, die anschließend in einem Trockenschrank mit 6 rotierenden Horden (Heraeus FT 420 R) einer Temperatur von 180 °C ausgesetzt werden. Im Abstand von 15 Minuten werden Proben entnommen und deren Farbveränderung begutachtet.

In der nachfolgenden Beurteilung ist jeweils zunächst die Anfangsfarbe angegeben und dann die Zeit, nach der der Test wegen zu starker Verfärbung (Stabilitätsabbruch) beendet wurde.

...

Für das eingangs genannte Stoffgemisch ist die Anfangsfarbe "fast farblos"; der Stabilitätsabbruch erfolgt nach 140 Min.

Beispiel 2

Es wird die folgende Abmischung hergestellt:

100 GT Suspensions-PVC (K-Wert 70)
 1,0 GT Calciumstearat
 0,5 GT Zinkstearat
 0,2 GT Stearinsäure
 0,2 GT Paraffinwachs
 0,5 GT Pentaerythritpartialester der Stearinsäure.

Die Stabilität dieser als "Nullprobe" bezeichneten Mischung wird, wie im Beispiel 1 beschrieben, bestimmt. In anschließenden Versuchen werden der Nullprobe weitere Stabilisatorzusätze beigegeben. Die folgende Tabelle enthält die dabei erhaltenen Ergebnisse.

	Anfangsfarbe	Stabilitätsende (min)
Nullprobe	hellrosa	40
1 GT Stearoylbenzoyl-methan	fast farblos	40
0,5 GT Zeolith Na A	hellrosa	60
1 GT Zeolith Na A	hellrosa	70
0,5 GT Stearoylbenzoyl-methan + 0,5 GT Zeolith Na A	fast farblos	60 -70

...

Beispiel 3

100 GT S-PVC (K-Wert 70)
0,5 GT Ca-Stearat

Die Stabilität dieser "Nullprobe" und ihrer Abmischungen mit weiteren Komponenten zeigt folgende Tabelle.

			Anfangsfarbe	Stabilitäts- abbruch (min)
Nullprobe			rosa	10
0,3	GT	Benzoyl-isooctanoyl- methan	rosa	10
0,5	GT	hochmolekulares Ester- wachs (Gleitmittel)	rosa	10
0,3	GT	Benzoyl-isooctanoyl- methan		
0,5	GT	hochmolekulares Esterwachs (Gleitmittel)	hellgelb	30
0,3	GT	Zn-stearat		
0,3	GT	Zn-stearat	fast farblos	30
0,3	GT	Benzoyl-isooctanoyl- methan		
0,5	GT	hochmolekulares Ester- wachs (Gleitmittel)	fast farblos	30
0,3	GT	Zn-stearat		
0,3	GT	Benzoyl-isooctanoyl- methan		
0,5	GT	hochmolekulares Ester- wachs (Gleitmittel)	fast farblos	30-40
0,3	GT	Zn-stearat		
1,3	GT	Benzoyl-isooctanoyl- methan		

...

Anfangsfarbe Stabilitäts-
abbruch

				(min)
0,5	GT	hochmolekulares Esterwachs (Gleit- mittel)	fast farblos	100
0,3	GT	Zn-stearat		
0,3	GT	Benzoyl-isooctanoyl- methan		
1,0	GT	Na-Al-Silikat mit 19 % H ₂ O (Zeolith-Typ Na A)		
0,5	GT	hochmolekulares Ester- wachs (Gleitmittel)	fast farblos	100
0,3	GT	Zn-stearat		
0,3	GT	Benzoyl-isooctanoyl- methan		
1,0	GT	Na-Al-Silikat mit 19 % H ₂ O (Zeolith-Typ Na A)		
0,1	GT	Pentaerythritpartial- ester der Stearinsäure		
0,5	GT	hochmolekulares Ester- wachs (Gleitmittel)	fast farblos	120
0,3	GT	Zn-stearat		
0,3	GT	Benzoyl-isooctanoyl- methan		
1,0	GT	Na-Al-Silikat mit 19 % H ₂ O (Zeolith-Typ Na A)		
1,0	GT	Pentaerythritpartial- ester der Stearinsäure		

			Anfangsfarbe	Stabilitäts- abbruch (min)
0,5	GT	hochmolekulares Esterwachs (Gleitmittel)	fast farblos	120
0,3	GT	Zn-stearat		
0,3	GT	Benzoyl-stearoyl- methan		
1,0	GT	Na-Al-Silikat mit 19 % H ₂ O (Zeolith-Typ Na A)		
0,1	GT	2.6-Di-tert.-butyl- 4-methyl-phenol		
0,5	GT	hochmolekulares Esterwachs (Gleit- mittel)	fast farblos	140
0,3	GT	Zn-stearat		
0,3	GT	Benzoyl-isooctanoyl- methan		
1,0	GT	Na-Al-Silikat mit 19 % H ₂ O (Zeolith-Typ Na A)		
0,1	GT	2.6-Di-tert.-butyl- 4-methyl-phenol		
3,0	GT	epoxidiertes Sojaöl		

Patentansprüche

1. Stabilisierte Polyvinylchlorid-Formmassen, enthaltend eine Stabilisatorkombination auf Basis Alkali-, Erdalkali- und/oder Zink-Seifen, Costabilisatoren, feinteiliges kristallines wasserhaltiges Alumosilikat, Gleitmittel sowie gewünschtenfalls weitere übliche Zusatzstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß sie - bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyvinylchlorid - zusammen mit
 - a. 0,2 bis 5 Gewichtsteilen eines synthetischen, kristallinen, 13 bis 25 Gewichtsprozent gebundenes Wasser enthaltenden feinteiligen Alkali-alumosilikats der - bestimmt als wasserfreie Form - Zusammensetzung $0,7 \text{ bis } 1,1 \text{ Me}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3 \text{ bis } 2,4 \text{ SiO}_2$ (worin Me Alkalimetall bedeutet)

zusätzlich

 - b. 0,1 bis 5 Gewichtsteile wenigstens eines an sich bekannten Costabilisators aus der Klasse β -Diketone, α -Keto-enolester, α -Acyllactone, substituierte 1,4-Dihydro-pyridindicarbonsäuren-(3,5) und in 1-, 2- und/oder 3-Stellung gegebenenfalls substituiertes Pyrrol

enthalten.
2. Stabilisierte PVC-Formmassen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Metallseifen in Mengen von 0,1 bis 5 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile Polyvinylchlorid enthalten, wobei vorzugsweise die entsprechenden Salze höherer gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren vorliegen.

...

3. Stabilisierte PVC-Formmassen nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie Fettsäureseifen von Calcium, Zink und/oder Barium enthalten, wobei das Barium auch als Alkylphenolat vorliegen kann.
4. Stabilisierte PVC-Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie das feinteilige kristalline wasserhaltige Alumosilikat in einer Teilchengröße von 0,1 bis 20 μ , vorzugsweise in einer Teilchengröße von etwa 1 bis 10 μ enthalten.
5. Stabilisierte PVC-Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein Natrium-alumosilikat der angegebenen allgemeinen Formel mit einem Wassergehalt von 18 bis 25 Gewichtsprozent enthalten, wobei insbesondere gebundenes Wasser enthaltender Zeolith 4A vorliegt.
6. Stabilisierte PVC-Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente b ein β -Diketon der allgemeinen Formel
$$R_1 - CO - CHR_2 - CO - R_3$$
enthalten, in der R_1 und R_3 gleich oder verschieden sein können und jeweils für eine geradkettige oder verzweigte Alkyl- oder Alkenylgruppe mit bis zu 36 Kohlenstoffatomen, eine Aralkylgruppe mit 7 bis 36 Kohlenstoffatomen, eine Arylgruppe oder cycloaliphatische Gruppe mit weniger als 14 Kohlenstoffatomen stehen, wobei die cycloaliphatischen Gruppen gegebenenfalls auch olefinisch-ungesättigt sein können und wobei weiterhin die genannten Reste R_1 und R_3 auch substituiert sein können, während R_2 Wasserstoff, ein Alkyl- oder Alkenylrest mit bis zu 36 C-Atomen ist und wobei weiterhin die Reste R_1 und R_2 auch zu einem Ring geschlossen sein können.

...

7. Stabilisierte PVC-Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie von organische Thioverbindungen enthaltenden Costabilisatoren frei sind.
8. Stabilisierte PVC-Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Komponente b zusammen mit 0,1 bis 5 Gewichtsteilen epoxidiertem Sojaöl - bezogen auf 100 Gewichtsteile Polyvinylchlorid - enthalten.
9. Stabilisierte PVC-Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Co-Stabilisator mit Gleitmitteleigenschaften 0,2 bis 2,0 Gewichtsteile Partialester aus Fettsäuren mit 8 bis 22 C-Atomen und Polyolen mit 2 bis 6 C-Atomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen enthalten, die pro Molekül im Durchschnitt mindestens eine freie Polyol-hydroxylgruppe aufweisen, und/oder daß als Gleitmittel ein Esterwachs aus vorzugsweise einwertigen längerkettigen Säuren und entsprechenden Alkoholen mit insgesamt 28 bis 70 C-Atomen, vorzugsweise 30 bis 50 C-Atomen vorliegt.
10. Stabilisierte PVC-Formmassen nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente b Diacyl-methan-verbindungen enthalten.
11. Stabilisatorkombination für Polyvinylchloridformmassen der Zusammensetzung
 - a) 4 - 100 Gewichtsteile synthetisches, kristallines, 13 - 25 Gewichtsprozent gebundenes Wasser enthaltendes, feinteiliges Natriumalumosilikat, das - bezogen auf die wasserfreie Form - die Zusammensetzung $0,7 - 1,1 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,3 - 2,4 \text{ SiO}_2$ hat,

...

- b) 1 - 50 Gewichtsteile wenigstens eines an sich bekannten Co-Stabilisators aus der Klasse β -Diketone, α -Keto-enolester, α -Acyl-lactone, substituierte 1,4-Dihydropyridindicarbonsäuren-(3,5) und in 1-, 2- und/oder 3-Stellung ggfs. substituiertes Pyrrol,
 - c) 1 - 150 Gewichtsteile Calciumseifen,
 - d) 1 - 100 Gewichtsteile Zinkseifen.
12. Stabilisatorkombination nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 4 - 100 Gewichtsteile wenigstens eines Partialesters aus Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen und Polyolen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen enthalten, die pro Molekül im Durchschnitt mindestens eine freie Polyol-Hydroxyl-Gruppe aufweisen.
13. Stabilisatorkombination nach Ansprüchen 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 1 - 300 Gewichtsteile epoxidiertes Sojaöl enthalten.
14. Stabilisatorkombination nach Ansprüchen 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 1 bis 20 Gewichtsteile sterisch gehinderter Phenole aufweisen.
15. Stabilisatorkombination nach Ansprüchen 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente b wenigstens eine Diacyl-methan-Verbindung enthalten.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0062813

Nummer der Anmeldung

EP 82 10 2556

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
D, A	FR-A-2 356 695 (RHONE-POULENC) * Anspruch 1; examples * & DE - A - 2 728 865 ---	1	C 08 L 27/06 C 08 K 5/00
D, A	DE-A-2 233 743 (W.R. GRACE) * Ansprüche 1-5; Seite 4, Zeilen 16-19; Seite 7, Zeilen 17, 18; Seite 8, Zeilen 11-14 * & US - A - 4 000 1000 ---	1	
A	EP-A-0 005 678 (RHONE POULENC) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			C 08 L C 08 K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 29-07-1982	
		Prüfer BOLETTI C.M.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument	
O : mündliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	